

# Aspectos químicos del blanqueo de la lana con peróxido de hidrógeno: Modificación química de la queratina

por el Dr. Joaquín Gacén Guillén  
Instituto de Investigación Textil y Cooperación Industrial

## 0. INTRODUCCION

En este artículo se consideran los aspectos químicos del blanqueo de la lana con peróxido de hidrógeno con especial atención a las modificaciones químicas que experimenta la proteína, para cuyo mejor entendimiento se da una breve visión de la estructura de la lana y de los mecanismos que conducen a las mencionadas modificaciones. Por la influencia que tienen en la alteración de la fibra, se han tratado también la estabilidad y descomposición de los baños de blanqueo.

## 1. ESTRUCTURA DE LA LANA

La fibra de lana está formada en su mayor parte por queratina, la cual es resultado de la policondensación natural de una veintena de aminoácidos. Las propiedades de la fibra son consecuencia de su naturaleza química y de su arquitectura macromolecular, entendiéndose por tal la disposición de las entidades morfológicas de órdenes diferentes que van de la macromolécula a la fibra pasando por las protofibrillas, microfibrillas, macrofibrillas y células orto y para corticales (Fig. 1). La arquitectura macromolecular depende a su vez del grado de poli-

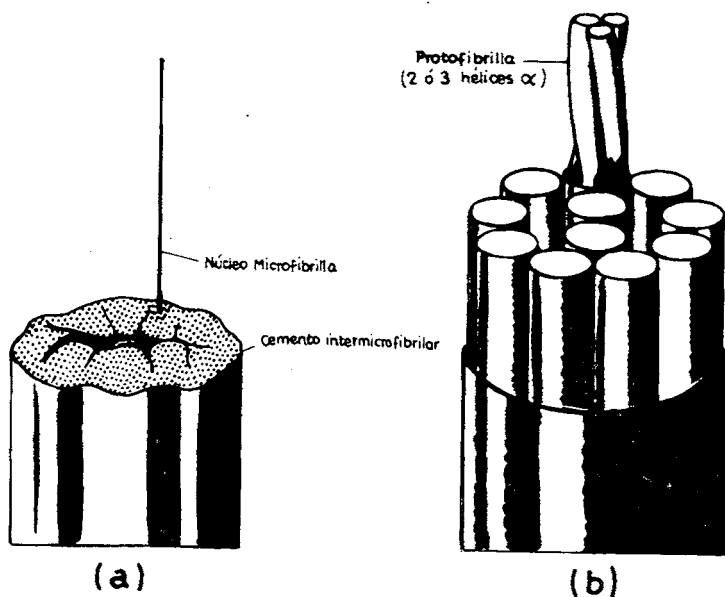
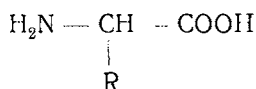


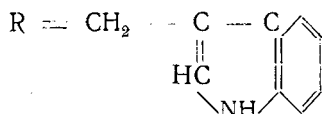
Fig. 1

merización, reticulación, ramificación, orientación y facilidad con que cristalizan las macromoléculas. Consecuencia de la naturaleza química y morfológica de toda fibra son una serie de propiedades que es de desear posean las fibras en grado conveniente: punto de fusión elevado, facilidad de tintura, reprise moderada, resistencia y elasticidad adecuadas y resistencia a los agentes químicos normalmente empleados en el proceso químico textil y en su entretenimiento. También son deseables el aspecto agradable, estabilidad dimensional y fácil cuidado de los hilos y tejidos con ellas fabricados. La lana posee casi todas las propiedades citadas y las pocas de las que carece se le van comunicando gracias a los progresos realizados en el área de la investigación lanera, sostenida en su mayor parte por el International Wool Secretariat.

La veintena de  $\alpha$ -aminoácidos que intervienen en la policondensación de la queratina poseen cadenas laterales alternadamente dispuestas a uno y otro lado de la espina dorsal de la macromolécula por lo que la queratina es un polímero estereoespecífico, esto no es extraño pues su biosíntesis, como la síntesis de Ziegler o Phillips de los polímeros tácticos, tienen lugar sobre una superficie en un sistema heterogéneo. Los aminoácidos pueden ser representados del siguiente modo

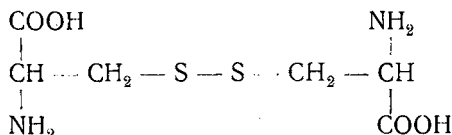


y su complejidad depende de la magnitud de R, cuando  $\text{R} = \text{H}$  se trata de la glicina o glicocola y cuando

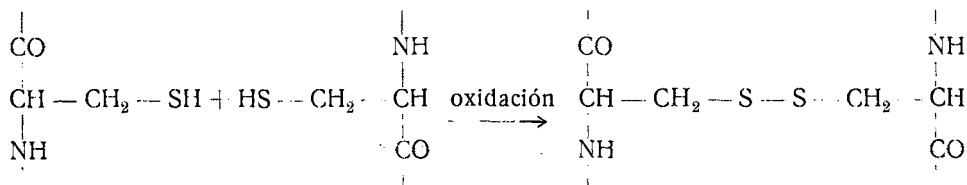


se trata del triptófano, el más complicado de cuantos intervienen en la biosíntesis de la queratina. Por otra parte, las cadenas laterales, R, pueden ser de naturaleza alifática o aromática, inerte, hidroxílica, fenólica, básica o ácida, lo que explica la extraordinaria reactividad de la queratina.

Una característica muy importante de la queratina es la abundante presencia del aminoácido diamino dicarboxílico denominado cistina, [ácido di ( $\alpha$ -amino- $\beta$ -tiopropiónico)]. Este aminoácido está situado de tal manera que en su mayor proporción pertenece a dos cadenas polipeptídicas diferentes. Su formación es



debida a un proceso de oxidación, en el folículo piloso, de dos residuos del aminoácido cisteína, este proceso recibe el nombre de queratinización o vulcanización. Si los dos residuos de cisteína pertenecen a dos cadenas polipeptídicas (queratinó-



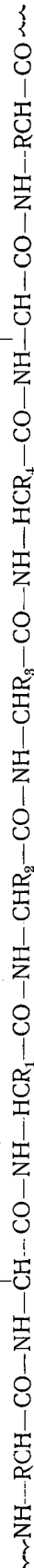
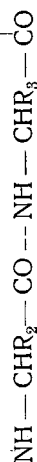
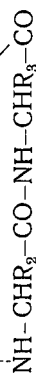


Fig. 2

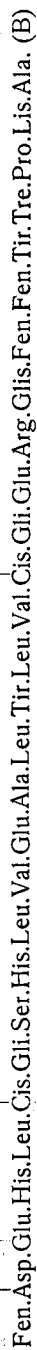
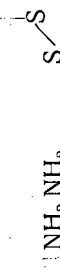
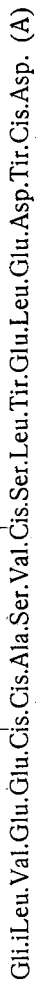
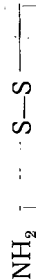


Fig. 3

genas) diferentes, los residuos de cistina intercadena formados reticularán las cadenas polipeptídicas, por lo que difícilmente se podrá hablar de macromoléculas sino más bien de una sola macromolécula de dimensiones extraordinarias. La abundancia de cistina intercadena confiere a la lana unas propiedades específicas, como hinchamiento limitado, insolubilidad y estabilidad dimensional.

Destaquemos que son tan envidiables las propiedades de la lana y tanta la importancia atribuida al enlace disulfuro que éste ha sido introducido, como si de una piedra filosofal se tratara, dentro de la estructura del algodón y de las fibras de poliamida, con la esperanza de comunicar a estas fibras las propiedades de la lana y olvidando la también gran importancia de la arquitectura macromolecular.

Si los residuos de cisteína oxidados pertenecen a la misma cadena, el residuo de cistina formado será del tipo intracadena. La existencia de este tipo de cistina no ha sido confirmada directamente pero es tal el número de pruebas indirectas que actualmente no se duda de ella. Zahn (2), (3), por ejemplo, atribuye a la cistina intercadena el anormal y elevado alargamiento a la rotura de las lanas reducidas (Fig. 2). Por otra parte Sanger (4) demostró que la insulina, proteína de la que descubrió el orden de sucesión de los aminoácidos, está formada por dos cadenas polipeptídicas unidas entre sí por dos residuos de cistina, existiendo otro residuo intracadena en la cadena A (Fig. 3), por lo que no es raro suponer su existencia en la queratina, teniendo en cuenta que se justificarían muchas de las propiedades mecánicas de la fibra.

Aparte de los enlaces covalentes disulfuro, contribuyen también a la cohesión de las cadenas polipeptídicas, los enlaces hidrógeno, las fuerzas de Van der Waals y los enlaces salinos, estos últimos tan fáciles de romper como de regenerar, y formados entre grupos aminos y carboxílicos de las cadenas laterales situados lo suficientemente próximos

## **2. MODIFICACIONES DE LA QUERATINA**

Las modificaciones que puede experimentar la fibra de lana durante su proceso industrial y mantenimiento son debidas a:

1. acortamiento de las cadenas polipeptídicas;
2. variación del grado de reticulación de la fibra;
3. modificación de un aminoácido;
4. varias de estas causas a la vez.

En el comentario de estos tipos de modificaciones nos referiremos especialmente a las que se producen a lo largo del proceso de blanqueo y a las que tienen lugar antes de este proceso, durante el lavado de la lana, por ejemplo, y tienen influencia en la modificación de la queratina durante el blanqueo. También mencionaremos la incidencia de las modificaciones de la lana blanqueada en las que la fibra experimenta en procesos químicos posteriores.

### **2.1. Acortamiento de las cadenas polipeptídicas**

El peso molecular o longitud de las cadenas polipeptídicas podría ser determinado liberando las cadenas y procediendo a su determinación por ultracentrifugación, difusión de la luz, análisis de grupos terminales. La liberación de las cadenas implica un tratamiento con ácido per fórmico o peracético, oxidantes es-



determina calculando el peso de lana (%) disuelto cuando la fibra es tratada con una solución de NaOH 0,1N a 65° C, durante 1 h. (6).

La solubilidad en álcali de la lana es modificada por casi todos los tratamientos (7) a los que es sometido la fibra y aumenta grandemente con los tratamientos oxidantes y menos con los ácidos y reductores. La solubilidad en álcali disminuye con los tratamientos térmicos y alcalinos a causa de una mayor reticulación de la fibra o porque a lo largo del tratamiento alcalino ha sido disuelta una fracción de la fibra que se disolvería en el ensayo de la solubilidad en álcali.

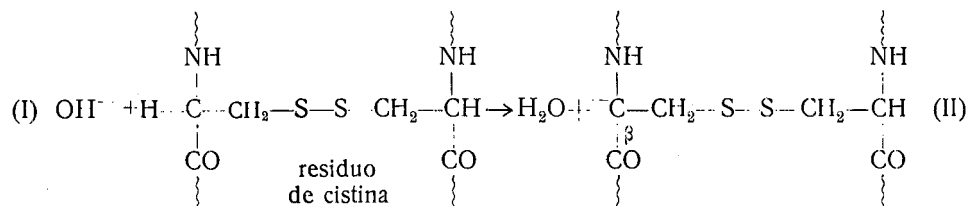
La solubilidad en álcali de una lana lavada industrialmente es del orden del 14 %, variando según la finura de la fibra y la conducción del proceso de lavado. La solubilidad alcalina de las lanas blanqueadas no debe sobrepasar el 30 % según Ziegler (8) pues para valores superiores resulta seriamente afectada su resistencia a la rotura. Sin embargo la solubilidad alcalina de la lana blanqueada no depende sólo de las condiciones del blanqueo sino también de la finura y reticulación de la fibra sometida al blanqueo (5). La modificación de las propiedades ácido-base de la queratina tiene también su influencia en el cambio de la solubilidad alcalina.

## 2.2. Variación del grado de reticulación de la queratina

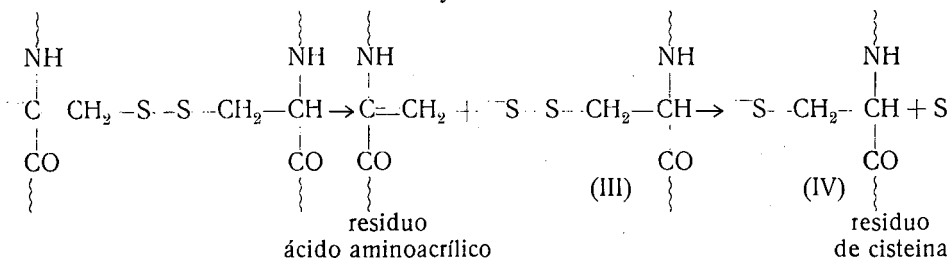
Como ya hemos indicado, la reticulación de la queratina es debida a la presencia de cistina intercadena. Durante el proceso de blanqueo, y según las reacciones que después se indicaran, algunos residuos de cistina son oxidados por el peróxido de hidrógeno transformándose en residuos de ácido cisteico con la consiguiente disminución del grado de reticulación y pérdida de propiedades mecánicas.

También hay que indicar que en la queratina, a causa de la exposición de animal a la intemperie o de tratamientos industriales térmicos o alcalinos, aparecen una serie de residuos aminoácidos, ausentes en el proceso de biosíntesis, que aumentan el grado de reticulación de la fibra de lana, con la particularidad de que los retículos formados son estables al peróxido de hidrógeno. En la formación de estos retículos interviene siempre un residuo de cisteína o de un aminoácido que contiene un grupo amino en su cadena lateral y que pertenecen a una cadena polipeptídica y un residuo de ácido sulfénico (formado por la acción del agua sobre la queratina) o de ácido aminoacrílico (formado por acción de los álcalis sobre la queratina) perteneciente a otra cadena polipeptídica.

La formación de un residuo de ácido aminoacrílico ha sido explicada a través de varios mecanismos, siendo el propuesto por Swan (9, 10) ampliamente aceptado. La transformación se realiza por una reacción de  $\beta$ -eliminación, según la cual los átomos de hidrógeno situados en posición  $\beta$  con respecto a un grupo negativo, en nuestro caso el enlace disulfuro, son más reactivos, sobre todo cuando en sus proximidades existen grupos captadores de electrones como los grupos CO y NH. En soluciones alcalinas los oxhidrilos son capaces de separar un protón del residuo cisteínico de la lana, el situado en posición  $\beta$  con respecto al enlace -S-S-.



En la molécula (II) la carga se desplaza y se establece un doble enlace entre los carbonos  $\alpha$  y  $\beta$  y se rompe la unión entre el carbono y el azufre, el cual retiene el par electrónico. El ion disulfuro formado (III) es inestable y se rompe, dando lugar a la formación de azufre y un anión de cisteína (IV). Como puede verse se ha formado un residuo de cisteína y otro de ácido aminoacrílico.



El residuo de ácido aminoacrílico puede reaccionar con un residuo de cisteína, lisina o glutamina y formar otros tantos enlaces transversales de lantionina (11), lisinoalanina (12) y aquel cuya hidrólisis produciría  $\beta$ -aminoalanina (13) (Fig. 5).

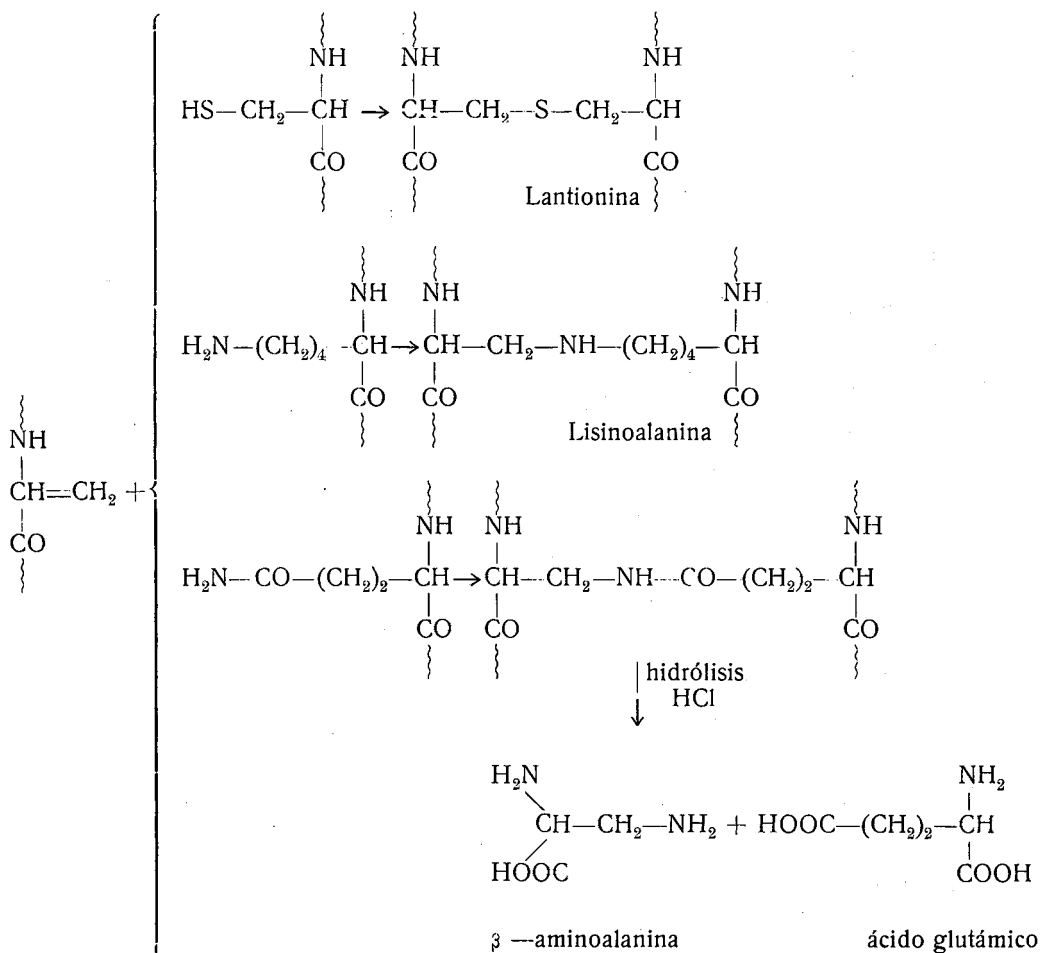


Fig 5

Speakman (14) sugirió que se formaría un enlace sulfenamida entre un residuo de ácido sulfénico, procedente de la acción del agua sobre el enlace disulfuro, y un residuo de lisina y Phillips (15) la de otro retículo que sería resultado de la reacción del producto de la descomposición de un residuo del ácido sulfénico con un residuo de lisina (Fig. 6).

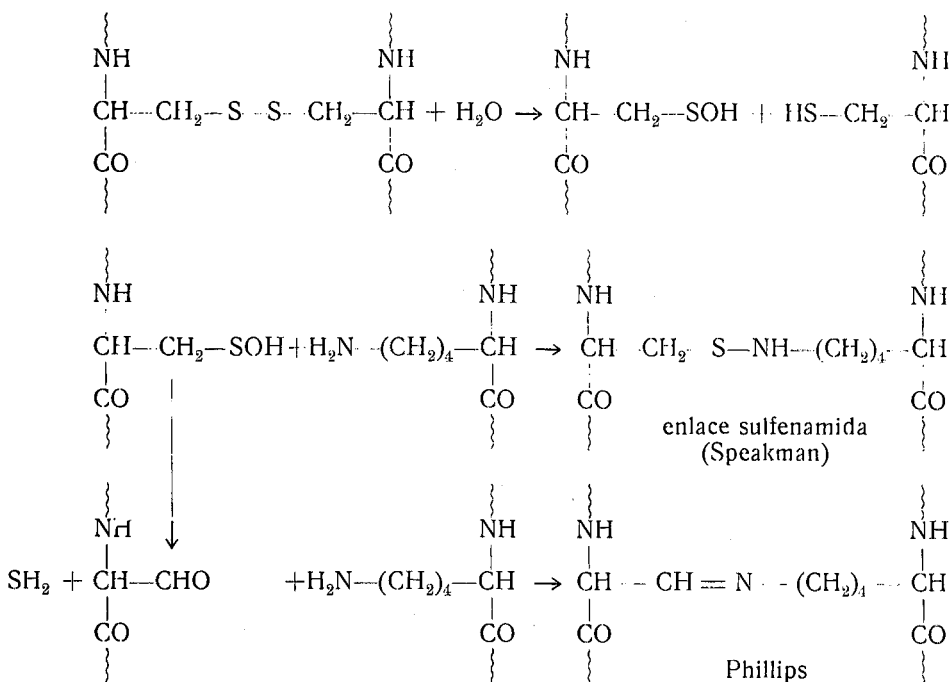
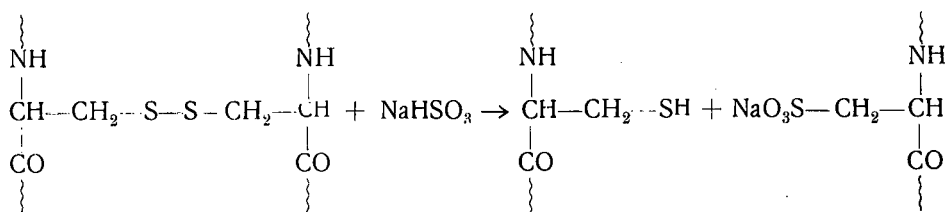


Fig. 6

La presencia de lantionina y lisinoalanina está plenamente demostrada, pues estos aminoácidos han sido directamente encontrados en los hidrolizados de lanas tratadas con álcalis. En otros casos, la presencia de nuevos aminoácidos, caso de la  $\beta$ -aminoalanina, ha confirmado la existencia de los retículos supuestos, mientras que el retículo sulfenamida propuesto por Speakman nunca ha podido ser confirmado porque su destrucción durante la hidrólisis no conduce a la formación de un aminoácido ausente en el proceso de biosíntesis; de todas formas, exista o no, fue Speakman quien por primera vez intuyó la formación de un nuevo enlace transversal en la queratina a lo largo del procesamiento de la lana. La medida del grado de reticulación de la fibra puede ser efectuada determinando el contenido de aminoácidos reticulantes, esto suele ser algo engorroso y lento, más lento que engorroso, por lo que no se suele recomendar en la práctica del control industrial. Sin embargo, existe una buena correlación entre el contenido de aminoácidos reticulantes, diferentes de la cistina, y la llamada solubilidad en urea-bisulfito de la lana. Esta solubilidad se determina tratando la lana con una disolución de urea y bisulfito sódico a pH neutro (16); el bisulfito actúa como rompedor de enlaces disulfuro y la urea como rompedor de enlaces hidrógeno y por tanto como dispersante de las cadenas polipeptídicas liberadas. El bisulfito sódico reduce una buena parte de los enlaces disulfuro pero no los enlaces transversales mencionados, por lo que la liberación de las cadenas polipeptídicas se efectúa en menor grado y su solubilidad en la urea será mucho menor al ser mayor el peso



molecular de las macromoléculas a disolver o dispersar. Vemos pues que la solubilidad en urea-bisulfito nos sirve como índice de reticulación y a la vez de índice del acortamiento de la cadena polipeptídica en los casos en que ha existido una hidrólisis de éstas.

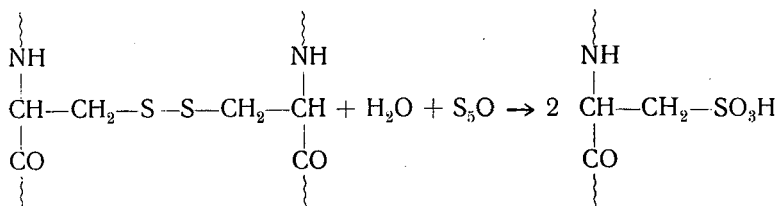


Cuanto mayor es la reticulación de la fibra menor es la solubilidad en urea-bisulfito y en álcali. La solubilidad en urea-bisulfito de una buena lana lavada en laboratorio es del orden del 55 %, mientras que la de la misma lana lavada industrialmente suele ser del 30-40 % o mucho menor, según la conducción del proceso de lavado. La solubilidad en álcali de ambas lanas suelen ser del 13 al 15 % respectivamente, por lo que para el control del lavado de la lana es mucho más útil el ensayo de la solubilidad en urea-bisulfito.

Durante el proceso de blanqueo con peróxido de hidrógeno una parte de la cistina es oxidada a ácido cisteico a la vez que se presentan roturas o escisiones en la cadena polipeptídica; a causa de ello, disminuye la reticulación y la longitud de las cadenas por lo que aumentan las solubilidades en álcali y en urea-bisulfito. El aumento de la solubilidad en álcali es mucho mayor, por lo que su determinación es la más interesante para el conocimiento de la degradación experimentada por la queratina en el proceso de blanqueo. Es muy arriesgado proponer unos límites para esta solubilidad en álcali de las lanas blanqueadas pues la mayor o menor abundancia de enlaces transversales (lisino-alanina, lantionina) resistentes a la acción del peróxido de hidrógeno influye en el grado de liberación de las cadenas polipeptídicas y, por tanto, en el tamaño de las macromoléculas y su solubilidad. La influencia del contenido de aminoácidos reticulantes de las lanas lavadas industrialmente en las propiedades de las lanas blanqueadas es uno de los trabajos que estamos llevando a cabo en este Instituto.

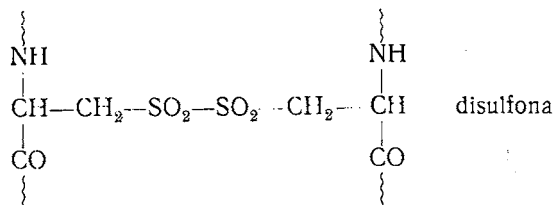
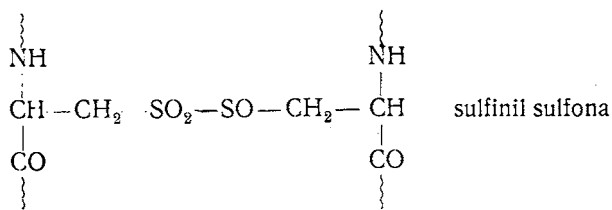
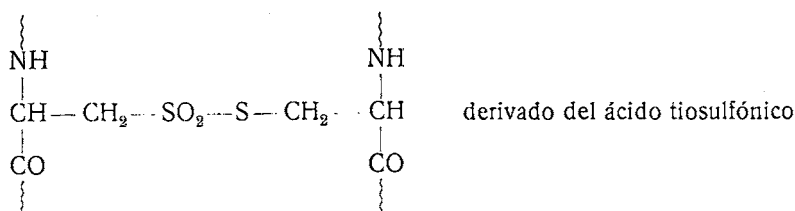
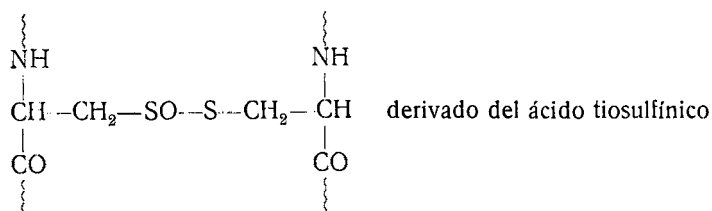
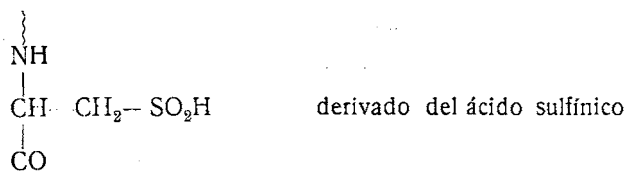
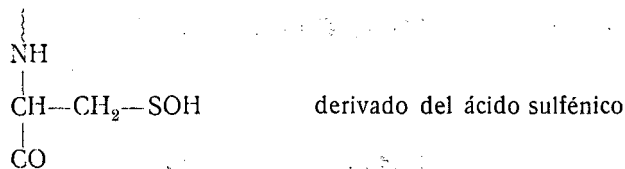
### 2.3. Modificación de aminoácidos

Una de las principales características químicas de la lana es la presencia en cantidades importantes del aminoácido cistina. Este aminoácido es el responsable de muchas de las magníficas propiedades de la lana y su alteración provoca una variación en la calidad de la fibra. Por otra parte, este aminoácido y más concretamente su puente disulfuro, presenta una extraordinaria reactividad. La cistina puede ser reducida, oxidada e hidrolizada dando lugar a la formación de diversos productos. En el caso que nos ocupa, el enlace disulfuro se oxida fácilmente, de manera que un residuo de cistina se transforma en dos residuos de ácido cisteico. Sin embargo, estos residuos pueden ser como la última etapa de una serie de



reacciones intermedias o resultado de la hidrólisis de una serie de productos intermedios. Debido a ello, la Norma de la Federación Lanera Internacional que trata de su determinación, no se refiere al contenido de ácido cisteico de la lana, sino al de los hidrolizados de esta fibra.

Entre los compuestos intermedios se pueden citar:

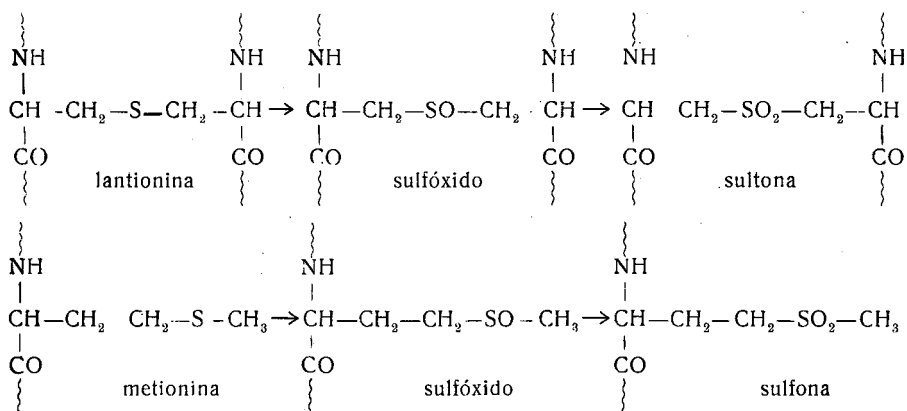


La oxidación del enlace disulfuro en el proceso industrial de la lana se presenta en el blanqueo con peróxido de hidrógeno y en los tratamientos inencligibles. La queratina original no contiene residuos de ácido cisteico pero la exposición de la oveja a la luz solar combinada con la acción de la humedad provoca una ligera degradación del enlace disulfuro y la aparición de pequeñas cantidades de ácido cisteico (~ 0,20 %), siendo mayor su proporción en las puntas de las fibras.

La aparición de grupos sulfónicos en las cadenas polipeptídicas modifica sustancialmente las propiedades ácido-base de la lana, aumenta su solubilidad en álcali e influye en las propiedades tintóreas de la fibra. Es característico de la lana el fenómeno llamado «tippy dyeing» según el cual las puntas de la fibra de lana se tiñen de diferente manera que el resto, a causa de su mayor contenido de ácido cisteico.

El grado de ataque que experimenta el enlace disulfuro de la lana durante el blanqueo con peróxido de hidrógeno puede ser medido en función del contenido de cistina (17) de las lanas blanqueadas, pero es más seguro determinar su contenido de ácido cisteico (18) pues es una medida mucho más directa. Sin embargo debe tenerse cuidado cuando se trata de lanas carbonizadas pues el sulfato de serina formado se comporta en la electroforesis del mismo modo que el ácido cisteico.

Otros aminoácidos afectados por los oxidantes y por tanto modificados por el blanqueo con peróxido de hidrógeno son la lantionina y la metionina, pudiendo pasar a sus sulfóxidos o sulfonas.



El triptófano es parcialmente destruido por los agentes oxidantes. Sin embargo, la descomposición medida a causa del proceso de blanqueo con peróxido de hidrógeno, depende mucho del agente hidrolizante empleado. Cuando se hidroliza con ácido clorhídrico la descomposición medida es mucho mayor que cuando se hidroliza con ácido sulfúrico. La determinación del contenido de triptófano se basa en la formación de un compuesto azulado por reacción del triptófano contenido en el hidrolizado de una lana con el p-dimetilaminobenzaldehído (19, 20, 21 y 22). Cualquiera que sea el agente hidrolizante empleado, la determinación del contenido de triptófano no resulta demasiado adecuada como control del blanqueo de la lana.

Consideremos ahora cómo pueden influir las modificaciones sufridas por la lana en este tipo de blanqueo en las modificaciones que experimentará en un proceso industrial posterior como puede ser el fijado y la tintura. En lo que se refiere al fijado sólo indicaremos que cuanto mayor es el contenido de ácido cis-

teico, más bajo es el grado de fijado alcanzado. En cuanto a la tintura, es modificada la afinidad por los colorantes y las condiciones deben ser más benignas si se quiere que el aumento de la solubilidad alcalina y la disminución del contenido de cistina esté dentro de los límites tolerados en el proceso de tintura (aumento de 3 unidades en la solubilidad alcalina y disminución de 0,2 unidades en el contenido de cistina) (23). Esto indica que las lanas blanqueadas son más fácilmente hidrolizables y su enlace disulfuro menos estable que el de las lanas no blanqueadas, y en general de las lanas no oxidadas. Muy interesante es a este respecto, el estudio de Henning sobre los intervalos los pH del baño de tintura en función de la solubilidad alcalina de las lanas, para que la modificación de su solubilidad en álcali y de su contenido de cistina no sea superior al admitido (Fig. 7).

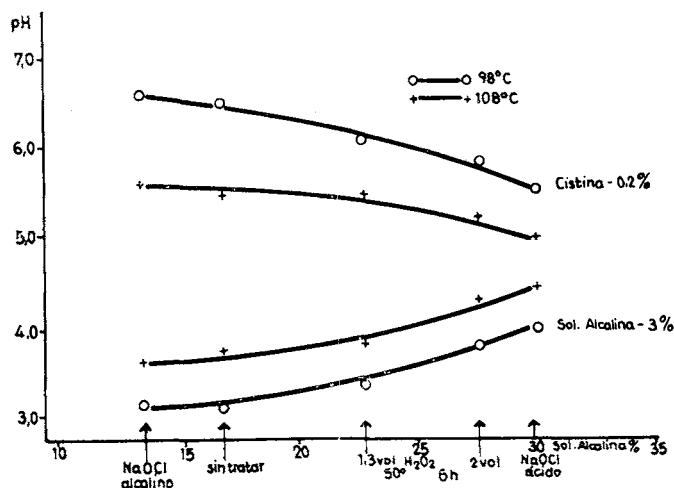
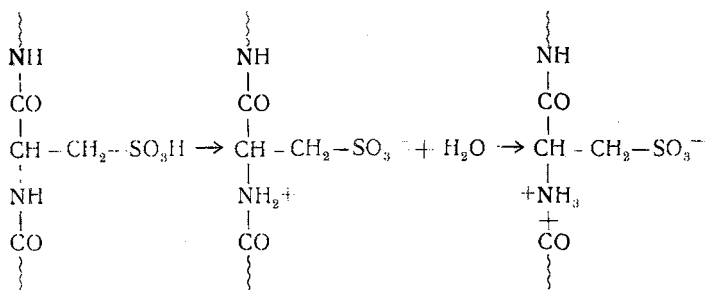


Fig. 7

La mayor susceptibilidad de las lanas oxidadas a la hidrólisis es debida a la menor estabilidad de los enlaces peptídicos próximos a un grupo sulfónico (24).



A las modificaciones químicas mencionadas pueden corresponder o no alteraciones comerciales de la fibra. No existe degradación comercial cuando la pérdida de resistencia, el parámetro comercial de mayor valor, está en consonancia con el efecto conseguido, aumento de la blancura, o lo que es lo mismo, cuando se ha pagado un precio justo (degradación mínima) por la mejora conseguida. Desgraciadamente, y esto es especialmente cierto en el caso del blanqueo de la lana con peróxido de hidrógeno, es muy frecuente pagar inconscientemente un precio demasiado alto (degradación excesiva) esperando conseguir una superior

mejora del grado de blanco. Esto sucede así porque no se determinan las propiedades químicas y físicas de las lanas blanqueadas. Particularmente reveladora a este respecto será la próxima publicación de los resultados de una encuesta sobre las modificaciones experimentadas por un elevado número de muestras de lana blanqueada industrialmente. También cabe citar la degradación comercial latente que aparece en una operación industrial posterior, como puede ser la tintura, y que si no es debida directamente a la operación de blanqueo de la lana, si lo es indirectamente por experimentar una alteración bastante superior a la que correspondería a la misma fibra no blanqueada. Esta degradación latente puede ser superada suavizando las condiciones de las operaciones posteriores.

### 3. BLANQUEO DE LA LANA CON PEROXIDO DE HIDROGENO

El blanqueo de la lana tiene por objeto ofrecer al mercado una lana más blanca y menos amarilla, o bien preparar la fibra para su tintura en tonalidades claras con la finalidad de que el artículo teñido ofrezca un aspecto luminoso o brillante. La lana puede ser blanqueada con agentes oxidantes, agentes reductores y blanqueadores ópticos; la elección del proceso de blanqueo depende de las exigencias en lo que a blancura se refiere y no es nada raro que un mismo artículo sea sometido a los tres procesos de blanqueo.

Han sido varios los productos oxidantes que se han empleado o se ha intentado emplear en el blanqueo oxidante de la lana, pero sólo uno de ellos, el peróxido de hidrógeno ha prevalecido sobre los demás. Productos como el peróxido de sodio y el perborato sódico fueron reemplazados por el agua oxigenada cuando ésta, hacia 1930, fue fabricada industrialmente a concentraciones y con estabilidad es que permitían su aplicación rentable en la industria del blanqueo; el permanganato de potasio, antiguamente empleado, ha sido dejado totalmente de lado y lo mismo ha sucedido con el persulfato potásico; por otra parte el ácido monopersulfúrico no blanquea la lana. A lo largo de los últimos años se han estudiado las posibilidades del ácido peracético, ácido perfórmico, ozono y clorito sódico, como agentes de blanqueo de la lana. El ácido peracético, buen producto para el blanqueo de algunas fibras, no solamente no blanquea la lana sino que la amarillea (25); sin embargo este oxidante es muy utilizado en el estudio de la estructura química de la lana gracias a que su acción se manifiesta únicamente sobre el enlace disulfuro y no modifica la longitud y composición de las cadenas polipeptídicas, lo que permite su liberación y ulterior estudio. Schmidt (26) intentó blanquear lana con ácido perfórmico, preparando el perácido en el laboratorio por reacción del ácido fórmico con peróxido de hidrógeno. Los blancos obtenidos parecían interesantes pero el perácido se descomponía con facilidad con el consiguiente riesgo en su aplicación industrial. El mismo Schmidt preparó ácido perfórmico por reacción de peróxido de hidrógeno con formaldehído en presencia de ácido sulfúrico como catalizador. El producto de la reacción parece estar formado por una mezcla de ácido perfórmico, ácido fórmico, formaldehído y peróxido de hidrógeno que no han reaccionado y, al menos, como producto intermedio, dioximetilperóxido. Este último producto y el perácido serían los que desprenderían el oxígeno necesario para el blanqueo. El empleo de esta mezcla en el blanqueo de la lana no permite estabilizar el pH del baño, pues éste se va enriqueciendo en ácido fórmico a medida que progresa la reacción del formaldehído con el peróxido de hidrógeno. Este último inconveniente fue superado por el preparado comercial denominado Lufibrol W, la adición de este producto a la solución de peróxido de hidrógeno permite un tamponado del pH a 5.1. Este blan-

queo es más benigno que el que tiene lugar en medio alcalino pero el blanco obtenido es notablemente inferior, Tabla XI.

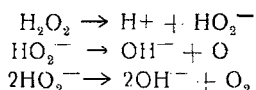
La acción del clorito sódico sobre la lana ha sido estudiada por Van Overbeke y Mazingue (27), Earland y Johnson (28) y Meybeck y Schirle (29). Los tratamientos conducen a una incogibilidad de la lana pero la blancura de la fibra no resulta sustancialmente mejorada; sin embargo, existen diversas patentes que protegen la aplicación de este producto en el blanqueo de la lana, sin que, al parecer, hayan encontrado aplicación práctica. Ultimamente, se ha dedicado cierta atención al empleo del clorito sódico en el blanqueo de lanas amarilleadas por contacto con la orina (30).

Finalmente, en la actualidad se está estudiando el blanqueo de la lana con ozono, con la esperanza de conseguir simultáneamente lanas blancas e inencogibles.

Así pues, el peróxido de hidrógeno, es el agente oxidante por excelencia empleado en el blanqueo de la lana. Su aplicación puede ser efectuada en medio alcalino, el más corriente, o en medio ácido y es necesaria la ausencia de impurezas metálicas por su efecto catalítico en la descomposición del peróxido. A título de excepción, en el blanqueo de lanas pardas se añaden sales ferrosas para que la mayor velocidad de descomposición del agua oxigenada haga posible un blanqueo relativamente rápido de las lanas pigmentadas.

### 3.1. Estabilidad de las soluciones de peróxido de hidrógeno

Las propiedades blanqueantes del peróxido de hidrógeno son debidas al oxígeno liberado en su descomposición. Actualmente se admite que ésta tiene lugar según el siguiente esquema:



La cantidad de oxígeno liberado depende de la concentración de iones perhidroxilo, cuya formación es favorecida por los pH alcalinos; a esto es debido que las soluciones de peróxido de hidrógeno se conserven en medio ácido para favorecer su estabilidad. La descomposición también es catalizada por la presencia de ciertas impurezas y la estabilidad depende además de la temperatura.

La descomposición en función de la temperatura y del pH puede ser observada en las tablas I y II.

TABLA I  
Descomposición del  $\text{H}_2\text{O}_2$  (1 vol. a  $82^\circ \text{C}$ )  
en función del pH (31)

pH	6,8	7,1	7,9	8,9	9,9
Tiempo necesario para una descomposición del 50 % (horas)	3,2	2,8	2,2	1,2	0,41

TABLA II

Descomposición del  $\text{H}_2\text{O}_2$  (3 %, 20° C) en función del pH (32)

pH. . . . .	5	6	7	8	9	10	11
Tiempo necesario para una descomposición del 25 % (días) . . .	730	135	118	110	1,7	1	0,38

El pH del peróxido de hidrógeno comercial es inferior a 3 y la estabilidad del producto a temperatura ambiente magnífica, sólo es necesario mantener el pH en sus debidos límites. Entre pH 2 y 6 a 100°C y después de varias horas, la concentración del peróxido permanece prácticamente constante.

En las mismas tablas puede verse que el factor que más influye en la liberación de oxígeno es el pH de la solución. Por encima de pH 5 la velocidad de descomposición se hace apreciable y a pH superiores a 8 bastante rápida. También es preciso indicar que, además del pH, influye mucho el producto químico empleado para alcanzarlo, tabla III (32).

TABLA III

pH	6	7	8	9	10	11
% descomposición NaOH	3,9	4,4	4,8	95	100	100
(22 días) $\text{Na}_2\text{SiO}_3$	4	4,6	5	18	63	95

Esto es atribuido a que determinados aniones ejercen una acción estabilizante o reducen el efecto catalítico de los hidroxiliones.

Para conseguir economías de tiempo las soluciones de peróxido de hidrógeno empleadas en el blanqueo deben poseer un pH alcalino para acelerar su descomposición, pero es necesario que ésta discurra de una manera controlada, lo que nos lleva a distinguir entre activadores y estabilizadores de las soluciones de blanqueo.

Son considerados activadores los álcalis que llevan el pH a un nivel tal que permita una rápida liberación de oxígeno. Actúan como tales el hidróxido sódico, carbonato sódico, amoníaco y los catalizadores orgánicos e inorgánicos. Como estabilizadores actúan las sustancias que impiden una rápida liberación de oxígeno: silicato sódico, pirofosfato sódico, polifosfatos, etc. El control de la liberación lo efectúan estos productos en condiciones alcalinas, por lo que también actúan como activadores. En algunos casos se emplea una mezcla activador-estabilizador para reforzar la actividad del estabilizador dentro de unos límites amplios y controlados.

### 3.1.1. *Estabilizadores*

Son muchos los sugeridos y pocos los verdaderamente empleados, de éstos citaremos los silicatos, fosfatos, polifosfatos, pirofosfato de sodio, Calgon T, mezclas pirofosfato-amoniaco; entre los propuestos: algunos alcoholes grasos sulfonados, cetonas alifáticas, productos coloidales como proteínas de cadena corta o parcialmente degradadas, mezclas de Calgon y derivados más o menos degradados de proteínas, ácido metafosfórico y sus sales. Son varios los trabajos publicados en los que se compara el comportamiento de los diferentes estabilizadores (33, 34 y 35) y de mucho valor los datos disponibles.

La adecuabilidad de un estabilizador depende de la calidad del agua empleada. Cuando ésta contiene cantidades abundantes de iones magnesio y calcio los estabilizadores más adecuados son los fosfatos di y trisódicos (33, 34). El pirofosfato sódico y, sobre todo, el Calgon T presentan ventajas sobre los demás cuando se emplean aguas blandas. Con aguas ferruginosas, el mejor estabilizador es el fosfato disódico, seguido del pirofosfato y Calgon T.

La eficacia de un estabilizador está íntimamente ligada a su capacidad de formar percompuestos en presencia de peróxido de hidrógeno. Esta hipótesis ha sido confirmada (34, 36), y en el caso particular del pirofosfato sódico existe certeza de la formación de un compuesto de adición  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ , al cual debe su buen poder estabilizante (37).

La capacidad de complexar los metales pesados que poseen los piro y polifosfatos favorece también la acción estabilizante al reducir la acción catalítica de tales metales (33, 37).

Cegarra, Gacén y Ribé (35) han estudiado el comportamiento de diferentes estabilizadores (Estabilizador C, pirofosfato sódico, fosfato trisódico y silicato sódico) a diferentes concentraciones en presencia y ausencia de lana en lo que se refiere a la descomposición de los baños de blanqueo y estabilidad del pH, tablas IV y V. El examen de la tabla IV permite las siguientes conclusiones:

- La variación del pH es muy pequeña, y a veces nula, cuando se emplean Estabilizador C, silicato sódico y pirofosfato sódico. Para los mismos estabilizadores un aumento de concentración implica una menor variación del pH.
- El empleo de fosfato trisódico no permite una estabilización del pH, siendo mayores las variaciones cuanto mayor es la concentración del fosfato. Este comportamiento, totalmente opuesto al de los otros estabilizadores estudiados, es consecuencia de la fuerte disminución de la concentración de peróxido de hidrógeno en la disolución, pues al ser el peróxido más ácido que el agua es inferior la aportación de hidrogeniones al sistema.
- La descomposición de los baños de blanqueo depende del estabilizador empleado y, en algunos casos, de la concentración de éste. En presencia de Estabilizador C es independiente de la concentración, mientras que en el caso del fosfato trisódico, y en grado muy inferior del pirofosfato sódico, la descomposición aumenta con la concentración. Lo contrario sucede con el silicato sódico.

Resumiendo, puede decirse que el Estabilizador C permite una máxima estabilización del pH y una descomposición mínima del peróxido, mientras que el fosfato trisódico estabiliza mal y descompone mucho.



TABLA IV

Estabilidad de las soluciones de blanqueo en ausencia de lana  
H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 2 vol 0/1, 6 horas, 60° C

Estabilizador	Concentración g/l	pH solución inicial	pH final	Δ pH	Vol 0/1 sol. inicial	Vol 0/1 sol. final	Descomposición peróxido %
Estabilizador C	0,6	8,59	8,51	-0,08	1,98	1,96	1
	6	9	9	0	2	2	0
Pirofosfato sódico	0,3	8,6	8,30	-0,30	2	1,94	3
	2	9,10	9,10	0	2	1,89	3
	0,25	8,50	8,70	+0,20	1,98	1,00	49,4
Fosfato trisódico	0,80	9,10	9,50	+0,4	1,98	0,60	70
	2,85	9,60	10,50	+0,9	1,98	0,20	90
	0,20	8,5	8,40	-0,1	2	1,76	12
Silicato sódico	1	9	8,90	-0,1	2	1,91	4,5
	2,80	9,5	9,5	0	2	1,93	3,5

En presencia de lana, tabla V, sucede lo siguiente:

*TABLA V*

Estabilidad de las soluciones de blanqueo en presencia de lana  
H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 2 vol 0/1, 6 horas, 60° C

<i>Estabilizador</i>	<i>Concen- tración g/l</i>	<i>pH solu- ción inicial</i>	<i>pH solu- ción final</i>	<i>Δ pH</i>	<i>Vol. 0/1 solución inicial</i>	<i>Vol. 0/1 solución final</i>	<i>Descom- posición peróx %</i>	<i>Reflec- tancia</i>	<i>Solubilidad alcatina %</i>	<i>Triptófano</i>	<i>Cistina</i>
Estabilizador C	0,6	8,6	7,25	—1,35	2	1,87	6,5	48,2	21,4	0,079	8,36
	6	9	8,00	—1,00	2	1,86	7	50,9	26,6	0,085	7,85
Pirofosfato sódico	0,3	8,5	7,35	—1,15	2	1,84	8	44,4	19,6	0,07	8,55
	2	9,1	7,90	—0,95	2	1,74	13	49,1	27,1	0,07	8,40
	0,25	8,5	7,10	—1,4	2	1,72	14	48,7	21,6	0,093	7,90
Fosfato trisódico	0,80	9,1	7,60	—1,5	2	1,46	27	47,7	21,8	0,082	8,51
	2,85	9,6	8,20	—1,4	2	1,12	44	47,6	21,6	0,075	8,43
	0,20	8,5	6,70	—1,80	2	1,63	18,5	45,9	22,6	0,075	8,37
Silicato sódico	1	9	8,00	—1,00	2	1,70	15	47,9	24,9	0,082	7,56
	2,80	9,6	9,15	—0,45	2	1,76	12	52,3	42,9	0,110	6,22
Muestra no tratada								35,2	9,5	0,382	9,53

- En todos los casos y cualquiera que sea el estabilizador y su concentración, se presenta una disminución del pH de la solución blanqueante. La acción estabilizante depende del pH de la solución inicial y cuanto mayor es éste (mayor concentración de estabilizador), menor es la variación del pH, excepto en el caso del fosfato trisódico, para el cual el pH final es independiente del inicial. La variación del pH es más pronunciada en las primeras horas del proceso de blanqueo (valores no incluidos en la tabla) y disminuye notablemente con el tiempo a causa de una aportación adicional de estabilidad por la proteína que se va disolviendo durante el proceso.
- La descomposición del baño de blanqueo depende del estabilizador empleado y su concentración. Cuando se emplea fosfato trisódico, un aumento de su concentración conduce a descomposiciones más elevadas, sucediendo lo mismo, aunque en menor proporción con el pirofosfato. Un aumento de la concentración de silicato sódico produce descomposiciones inferiores de peróxido, mientras que la concentración de Estabilizador C no influye cuantitativamente en la descomposición del baño de blanqueo. De todo ello se desprende que la descomposición depende del pH y del producto químico empleado para alcanzarlo. Esto es debido a que en la descomposición intervienen dos factores antagónicos, el pH y la concentración del estabilizador. Un aumento de ésta implica simultáneamente una mayor estabilidad del baño y un aumento del pH, el cual supone, a su vez, una menor estabilidad del baño. Según sea el efecto cuantitativo individual de cada uno de estos factores la descomposición será mayor o menor.

### 3.1.2. *Influencia del pH del extracto acuoso de la fibra*

Después de estudiar la influencia del pH en la descomposición de los baños de blanqueo, debemos pensar que el pH inicial puede resultar afectado por el pH interno de la fibra sumergida en el baño. Esta influencia ha sido estudiada por Cegarra, Gacén y Ribé (38) y los resultados expuestos en la tabla VI. En esta tabla y en las columnas correspondientes al pH se puede observar que en las soluciones de blanqueo no estabilizadas, pH 4,7 y 4, el pH del baño aumenta y tiende a situarse en la zona del pH del extracto acuoso de la fibra. El incremento es tanto mayor cuanto más elevado es el pH del extracto acuoso, lo que influye en la velocidad de desprendimiento de oxígeno. Cuando las soluciones han sido estabilizadas a pH 9 con Estabilizador C, se presenta siempre una disminución del pH del baño, incluso cuando el pH del extracto acuoso de la fibra es superior al de la solución de peróxido estabilizada.

La comparación de los pH finales de las soluciones no estabilizadas con los de las estabilizadas, permite señalar que cuando las concentraciones de peróxido son bajas, los pH de ambas son muy similares. No sucede lo mismo para concentraciones de peróxido de 3 vol., en cuyo caso son superiores los pH de las soluciones estabilizadas. El diferente comportamiento debe ser atribuido a la mayor capacidad reguladora de las soluciones de 3 vol. estabilizadas (4 g/l de Estabilizador C frente a 0,4 g/l).

La descomposición del baño aumenta al hacerlo el pH del extracto acuoso de la fibra y tanto más cuanto menor es la concentración inicial del baño.

### 3.1.3. *Influencia de la concentración de peróxido de hidrógeno*

Ha sido estudiada por Cegarra, Gacén y Ribé (39). En la tabla VII puede verse como al aumentar la concentración es mayor la tendencia del pH final a disminuir. Los pH de las disoluciones finales son superiores a las de las iniciales y, teniendo en cuenta que el pH del extracto acuoso de la fibra era 10,5, ello puede ser atribuido a una mayor capacidad de captación de hidroxiliones por parte de las lanas oxidadas, aumentando esta capacidad con el grado de oxidación de la fibra.

La descomposición del peróxido es tanto mayor cuanto menor es la concentración inicial, pero el consumo por unidad de peso de fibra aumenta con la concentración inicial del baño.

### 3.1.4. *Influencia de las impurezas*

Los baños de peróxido son especialmente sensibles a la presencia de ciertas impurezas. Estas pueden proceder de la fibra, otros reactivos o agua empleada; de ahí la importancia de un adecuado lavado y desensimaje de la lana. Las sales de los metales pesados se comportan como catalizadores muy activos de la descomposición del peróxido de hidrógeno, sobre todo las de cobre, seguidas de las de hierro, manganeso, cobalto y níquel (40).

La lana sucia contiene cantidades apreciables de hierro (30-100 p.p.m.) (41). También el agua y las soluciones empleadas pueden contener también cierta cantidad de sales metálicas de la maquinaria (42). Cuando el agua contiene cantidades elevadas de iones cloruro y bromuro aumenta la velocidad de descomposición del peróxido (36), mientras que los iones responsables de la dureza del agua, sobre todo los de magnesio, tienden a mejorar la estabilidad de los baños (43).

Hasta el presente no se ha encontrado una explicación completa de la acción catalítica de los iones metálicos en la descomposición del agua oxigenada. Se ha podido demostrar que entre pH 10 y 12,5, un aumento del pH no cambia la velocidad de descomposición pero influye en la actividad de algunos de los cationes presentes en el sistema (44). En el caso del hierro, son varios los mecanismos propuestos que hacen comprensible una mayor actividad a pH 3 (31).

La mayor velocidad de descomposición en presencia de iones ferroso ha recibido atención por parte de la industria en el blanqueo de lanas pardas.

Añadiremos finalmente, que la adición de agentes quelantes (polifosfatos, etcétera) al baño de blanqueo permite contrarrestar parcialmente los efectos perniciosos de los iones metálicos (42, 45).

## 4. **INTENSIDAD DE LA DEGRADACION**

La intensidad y velocidad de la degradación de las lanas blanqueadas dependen de la temperatura, concentración, duración y pH. Como ya se ha indicado, los parámetros más afectados son la solubilidad alcalina, y los contenidos de cistina y ácido cisteico. Otros parámetros modificados son la solubilidad en urea-bisulfito y el contenido de triptófano, la variación del primero no es indicativa de la conducción del proceso de blanqueo porque no es muy elevada y porque depende bastante del valor inicial de la lana a blanquear. El contenido de triptófano de los hidrolizados de las lanas blanqueadas varía mucho según el método analítico utilizado. La solubilidad en álcali de las lanas blanqueadas debe ser inferior al 30 %, pues para valores superiores las propiedades de la fibra resultan seriamente afectadas.

TABLA VI

Influencia del pH del extracto acuoso de la fibra (6 horas, 60° C)

<i>Vol. O<sub>2</sub>/l</i> <i>solución</i> <i>blanqueo</i> <i>inicial</i>	<i>Esta-</i> <i>biliza-</i> <i>dor C,</i> <i>g/l</i>	<i>pH ex-</i> <i>tracto</i> <i>acuoso</i>	<i>pH inicial</i> <i>solución</i> <i>blanqueo</i>	<i>pH final</i> <i>solución</i> <i>blanqueo</i>	$\Delta$ <i>pH</i>	<i>Vol. O<sub>2</sub>/l</i> <i>solución</i> <i>final</i>	<i>Descom-</i> <i>posición</i> <i>peróxido</i> <i>%</i>	<i>Reflec-</i> <i>tancia</i>	<i>Solubili-</i> <i>dad alca-</i> <i>lina</i>	<i>Solubili-</i> <i>dad urea-</i> <i>bisulfito</i>	<i>Cistina</i> <i>%</i>	<i>Acido</i> <i>cisteico</i> <i>%</i>
0,5	0	5,7	4,7	4,48	—0,22	0,48	4	54,3	11,9	13,3	10,1	1,20
		8,24	4,7	7,3	+2,60	0,45	10	56	11,1	12,8	10	1,27
		9,72	4,7	8,1	+3,40	0,44	12	56,4	11,3	13,6	10,1	1,24
		10,25	4,7	8,45	+3,75	0,37	26	56,4	12,2	6,30	9,8	1,49
	0,4	5,7	9	5,5	—3,5	0,44	12	55,8	12,5	12,8	9,3	1,53
		8,24	9	7,3	—1,7	0,43	14	55,7	11,8	14,3	10,1	1,45
		9,72	9	8,2	—0,8	0,40	20	55,2	12,4	12,6	9,5	1,35
		10,25	9	8,3	—0,7	0,39	22	55,4	12,7	7,4	9,6	1,29
3	0	5,70	4	4,1	+0,1	2,85	5	54,2	22,6	17,5	9,1	2,75
		8,24	4	6	+2,0	2,85	5	56,2	19,1	17,1	8,9	3,02
		9,72	4	6,7	+2,7	2,85	5	57	19,4	17,1	8,5	3,53
		10,25	4	7,2	+3,2	2,72	9,3	57	19,9	13,6	8,5	3,73
	4	5,70	8,9	7	—1,9	2,77	7,7	57,6	21,8	15,2	9,2	2,83
		8,24	8,9	—	—	—	—	57,8	21,2	16	8,8	3,02
		9,72	8,9	8	—0,9	2,72	9,3	59	23,7	16,7	8,5	3,46
		10,25	8,9	8,1	—0,8	2,71	9,7	60	23,1	16,5	8,3	3,8

TABLA VII

Influencia de la concentración de peróxido de hidrógeno  
(Relación en baño 1/40, tiempo 6 horas, temperatura 60° C, pH 9)

Concen- tración inicial Vol 0/1	pH inicial	pH final	$\Delta$ pH	Concen- tración final Vol. 0/1	Descom- posición peróxido %	Vol. O consumi- da por Kg. fibra	Solubili- dad alca- lina %	Solubili- dad Urea- bisulfito %	Cistina %	Acido cisteico %	Reflec- tancias %
0,5	9	8,3	—,07	0,39	22	0,183	12,7	7,5	9,7	1,29	55,4
1	9	8,2	— 0,8	0,85	15	0,250	14	9,9	9,4	2,20	57
2	9	8	—1	1,78	11	0,366	18	13,9	8,8	2,62	59
3	9	8,1	—0,9	2,71	9,6	0,483	23,1	16,5	8,3	3,80	60
Muestra no tratada							8,6	8,7	10,2	0,70	41,6

tadas, sin embargo, son frecuentes solubilidades que superan el 40 %. Se considera que el contenido de cistina debe ser superior al 10,5 %, pero es raro encontrar lanas blanqueadas que cumplan con este requisito; un blanqueo bien llevado no debe provocar un descenso del contenido de este aminoácido superior a 1-1,2 unidades. El porcentaje de ácido cisteico consideramos que puede y debe ser inferior al 1,8 %, teniendo en cuenta nuestra experiencia en el área del blanqueo de la lana; también es preciso indicar que la modificación de este parámetro en función de las variables del proceso debe ser estudiada con mayor intensidad, pues la bibliografía raramente se ocupa de ella por tratarse de una técnica relativamente reciente.

#### 4.1. Influencia de la concentración...

Ha sido estudiada, entre otros, por Ziegler (8) y Cegarra, Gacén y Ribé (38, 39, 46). Los resultados de Cegarra y cols. expuestos en las tablas VI y VII indican que la solubilidad alcalina aumenta y el contenido de cistina disminuye casi proporcionalmente con la concentración de peróxido de hidrógeno. Lo mismo puede decirse de la solubilidad en urea-bisulfito. Debe indicarse que los aumentos de las solubilidades en álcali y urea-bisulfito son más bajos de lo que cabía esperar, esto es debido a que durante su manipulación industrial previa, la fibra empleada había sido seriamente afectada. Mucho más significativos son los resultados de Cegarra y cols. indicados en la tabla VIII. En ella puede verse cómo puede influir el estado inicial y la finura de la lana en las propiedades de la fibra blanqueada y sobre todo en su solubilidad en álcali y urea-bisulfito. El análisis de las tablas VII y VIII permite deducir que, mientras la degradación de la fibra varía casi linealmente con la concentración de peróxido de hidrógeno, el efecto de blanqueo, medido como reflectancia o como grado de blanco (W) e índice de amarillo (I.A.) lo hace asintóticamente, esto indica que lanas con el mismo o muy parecido grado de blanco pueden estar muy diferentemente degradadas. Este fenómeno es de gran importancia industrial, pues al sobrepasar cierto intervalo de concentraciones la degradación de la fibra sigue aumentando mientras que su blancura apenas se ve incrementada. Esto todavía no ha sido del todo comprendido por la industria lanera, pues, acuciada por impartir a la lana un blanco similar al de las fibras sintéticas, fuerzan las condiciones del blanqueo sin conseguir mejorarlo y degradando cada vez más la fibra. Como orientación se puede decir que no parece adecuado blanquear con soluciones de peróxido superiores a 2 volúmenes. La representación gráfica de los resultados de las tablas VII y VIII revela la correlación existente entre el contenido de cistina por una parte y el porcentaje de ácido cisteico y de la solubilidad alcalina por otra, relación esta última señalada por varios autores.

La disminución del contenido de triptófano en función de la concentración del baño (47) depende mucho del método de determinación empleado, como indica la tabla IX. La hidrólisis con ácido clorhídrico es mucho más destructiva que la hidrólisis con ácido sulfúrico, acentuándose la diferencia cuando se trata de lanas blanqueadas.

#### 4.2. Influencia de la temperatura

Ha sido estudiada por Ziegler (8) y los parámetros medidos, la solubilidad alcalina y el contenido de cistina, figs. 8 y 9. Como es lógico, un aumento de la temperatura supone el de la solubilidad alcalina, siendo éste tanto más elevado cuanto mayor es la concentración de peróxido. Por encima de los 55°C la solubi-

TABLA VIII

Relación de baño 1/40  
 Temperatura 50°C  
 Tiempo 6 horas  
 pH 9 (4 g/l Estabilizador C)

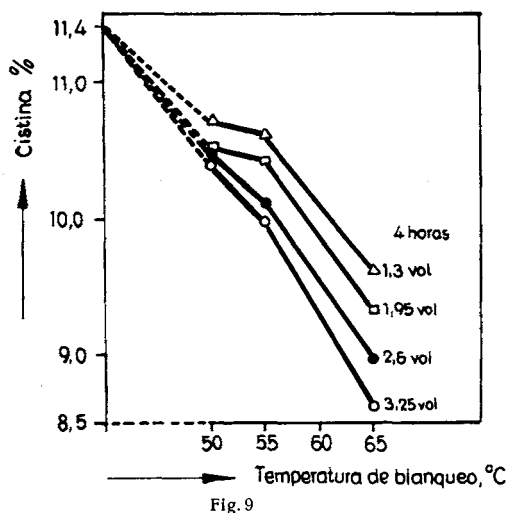
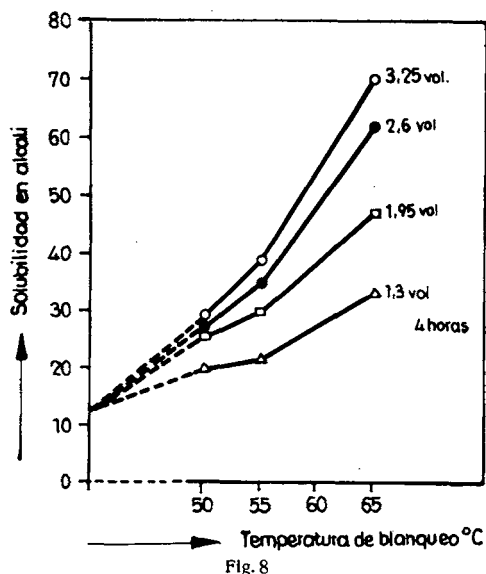
	Concentra- H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> vol 0-1/1	Solubilidad alcalina	Solubilidad Urea Bisulfito	Cistina %	Acido cisteico %	W	IA	Resistencia Stelometer
Lana A 18,8 $\mu$	0	13,4	44,8	11,9	0,23	36,1	31,1	9,40
	0,5	19,4	49,4	11,4	1,08	27,5	23,7	7,33
	1	22,4	53,3	10,8	1,26	26,3	22,3	6,18
	2	31,4	55,8	10,7	1,63	24,5	18,7	5,98
	3	43,4	57,2	10,3	2,11	23,1	18,2	5,61
	4	44,3	65	10,1	2,10	23,2	16,6	—
Lana F 28 $\mu$	0	10,3	13,5	11,3	0,47	53	50,2	9,56
	0,5	17,3	14,3	11	1,34	39,6	36,3	7,64
	1	18,4	15,5	10,6	1,16	38,5	35,6	6,93
	2	22,7	16,5	10,5	1,81	37	32,9	6,84
	3	31,9	16,2	10,1	2,59	35,1	31,5	5,30
	4	35,3	19,2	9,8	2,89	33,8	31,2	5,05



**TABLA IX**  
**Influencia de la concentración de peróxido de hidrógeno**  
**en el contenido de triptófano**

Concentración de peróxido de hidrógeno (vol.)	Contenido de triptófano	
	Método de hidrólisis clorhídrica breve (21)	Método de hidrólisis sulfúrica breve (22)
Muestra no tratada	0,567	0,80
0,1	0,371	0,820
0,25	0,281	0,795
0,5	0,236	0,749
1,0	0,155	0,735
2,0	0,072	0,677
4,0	0,044	0,634
6,0	0,028	0,634

lidad alcalina experimenta aumentos más pronunciados. La evolución del contenido de cistina en función de la temperatura de blanqueo es totalmente paralela, aunque de signo contrario, a la de la solubilidad alcalina.



#### 4.3. Influencia del tiempo

En el mismo trabajo de Ziegler, figs. 10 y 11, se indica que la solubilidad alcalina varía linealmente con el tiempo cuando se blanquea a 50, 55 y 65°C, sucediendo lo mismo a partir de las 6 horas, cuando se blanquea a 40°C. Durante las primeras etapas del blanqueo el incremento de la solubilidad es superior al que se presenta en las etapas posteriores. La evolución del contenido de cistina es igual y de signo contrario a la de la solubilidad alcalina, lo que demuestra una vez más la correlación entre ambos parámetros.

#### 4.4. Influencia del pH del baño y del estabilizador empleado

En la tabla V puede observarse cómo al aumentar el pH aumenta la solubilidad alcalina y disminuye el contenido de cistina (35). Sin embargo, la alteración de la fibra depende también de la estabilidad del baño de peróxido y, por tanto, del estabilizador empleado. Cuando a un aumento del pH corresponde una mayor

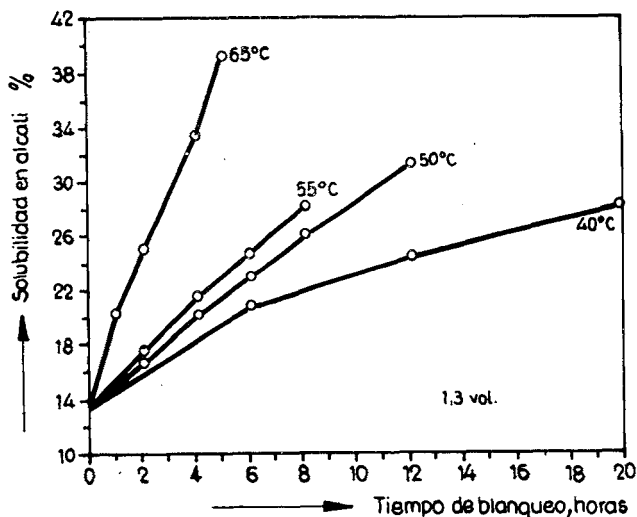


Fig. 10

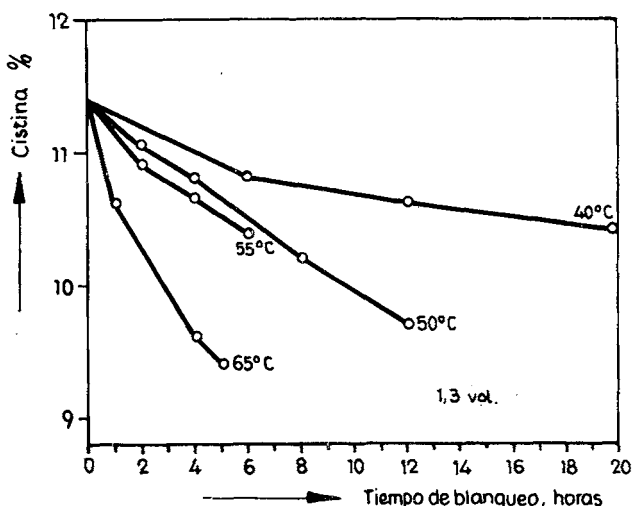


Fig. 11

estabilidad del baño, la solubilidad alcalina alcanza los valores más elevados (silicato sódico); si sucede lo contrario (fosfato trisódico) la solubilidad alcalina se estabiliza y no experimenta ninguna variación. Un aumento del pH conduce también, excepto en el caso del fosfato trisódico, a una mayor reflectancia.

La influencia del pH del baño de blanqueo en la degradación de la fibra es mucho más notoria cuando se comparan los blanqueos a pH ácido y a pH alcali-

lino (47), tablas X y XI. El blanqueo en medio ácido protege mucho más la fibra pero tiene el inconveniente de que el blanco conseguido es notablemente inferior al alcanzado en medio alcalino.

TABLA X

*Blanqueo en medio alcalino*  
50° C, pH 9, 6 horas

$H_2O_2$	W	I.A.	Solubilidad en urea-		Cistina %	Acido cisteico %
			Solubilidad alcalina %	bisul- fito %		
1	33,6	29,7	20	31,6	10,43	1,57
2	31,9	28,5	33	38,2	10,21	1,86
3	31,5	26,9	40,3	40,0	9,69	1,97

TABLA XI

*Blanqueo en medio ácido*  
80°C, pH 5, 1 hora

1	42,3	38,5	12,7	21,3	10,83	0,78
2	40,4	37,9	15,4	19,9	10,63	0,98
3	48,2	36	18,1	20,6	10,5	1,11
38,2						
Lana original	49,7	49,3	10,6	21,2	11,40	0,22

## BIBLIOGRAFIA

- (1) *Hearle, J. W. S.* — Fibre Structure. Butherworths, 1963.
- (2) *Zahn, H.* — Proc. Int. Wool Text. Res. Conf. Australia, 1955.
- (3) *Zahn, H.* — Textil Rundschau, **12**, 611 (1957).
- (4) *Sanger, F.* — Nature, **160**, 295 (1947).
- (5) *Harris, M. y Smith, A. L.* — J. Research Nat. Bur. Stand., **17**, 577 (1963).
- (6) *I.W.T.O.* — Tech. Com. Venecia, 1964.
- (7) *Miró, P.* — Determinación de alteraciones químicas de la lana, Pub. E.T.S.I.I. Tarrasa, 1962.
- (8) *Ziegler, K. L.* — Textil Praxis, **17**, 376 (1962).
- (9) *Swan.* — Proc. Int. Wool Text. Res. Conf. Australia, 1955.

- (10) Swan. — *Nature*, **179**, 965 (1957).
- (11) Jones, D. B., Ringel, S. J. y Horn, M. J. — *J. Biol. Chem.*, **138**, 141 (1941).
- (12) Ziegler, K. L. — *CIRTEL*, Sección **2**, 403 (1965).
- (13) Asquith, R. S. y García Domínguez, J. J. — *J. Soc. Dyers Col.*, **84**, 155 (1968).
- (14) Speakman, J. B. y Whewell, C. C. — *J. Soc. Dyers and Col.*, **52**, 308 (1936).
- (15) Philips, H. — *Nature*, **138**, 121 (1936).
- (16) Lees, K. y Elsworth, F. F. — *Proc. Int. Wool Text. Res. Conf. Australia* (1955) C 363.
- (17) I.W.T.O. — *Tech. Com. Report*, **16**, París (1964).
- (18) Ziegler, K. L. — *Z. ges. Textil-Ind.*, **63**, 117 (1961).
- (19) Mazingue, G., Decroix, G. y Van Overbeke, M. — *Bull. Inst. Text. France*, **47**, 37 (1956).
- (20) Graham, D. R. y Statham, K. W. — *Text. Res. J.*, **30**, 136 (1960).
- (21) Miró, P. — *Inv. e Inf. Text.*, **4**, 25 (1961).
- (22) Cegarra, J. y Gacén, J. — *J. Soc. Dyers and Col.*, **84**, 216 (1968).
- (23) Henning, H. J. — *Textil Praxis*, **17**, 366 (1962).
- (24) Hildebrand, D. — *S.V.F.*, **14**, 34 (1959).
- (25) Thorsen, W. J. — *Tex. Res. J.*, **35**, 638 (1965).
- (26) Schmidt, O. — *Text. Industrie*, **66**, 849 (1964).
- (27) Van Overbeke, M. y Mazingue, G. — *Bull. I.T.F.*, **1**, 119 (1947), **5**, 349 (1950).
- (28) Earland, C. y Johnson, K. G. — *Text. Res. J.*, **22**, 591 (1952).
- (29) Schirle, C. y Meybeck, J. — *Bull. I.T.F.*, **45**, **46**, 31, 29 (1954).
- (30) Serafinoff, S. — *Mell. Textber.*, **46**, 170 (1965).
- (31) Wood, W. S. y Richmond, K. W. — *J. Soc. Dyers Col.*, **68**, 337 (1952).
- (32) Slater, V. W. y Richmond, K. W. — *Conferencia*, Bradford, 1947.
- (33) Shah, R. C., Shah, R. K. — *J. Sci. Ind. Res. D.*, **21**, 69 (1962).
- (34) Baier, H. — *S.V.F. Fach*, **16**, 72 (1961).
- (35) Cegarra, J., Gacén, J. y Ribé, J. — *J. Soc. Dyers and Col.*, **80**, 123 (1964).
- (36) Folgner, R. — *Melliand Textber.*, **14**, 452 (1933).
- (37) The Dyer, **128**, 447 (1962).
- (38) Cegarra, J., Gacén, J. y Ribé, J. — *Cirtel*, París, 1965.
- (39) Cegarra, J., Gacén, J. y Ribé, J. — *Teintex*, **30**, 634 (1965).
- (40) Weber, I. E. — *J. Text. Inst.*, **24**, 278 (1933).
- (41) King. — *Trans. Farad. Soc.*, **29**, 263 (1933).
- (42) Jordinson, F. — *Text. Manuf.*, **80**, 205 (1954).
- (43) *Textile Rec.*, **77**, 68 (1960).
- (44) Nicoll, H. D. y Smith, A. F. — *Ind. Eng. Chem.*, **47**, 2548 (1955).
- (45) Kresner, M. L. — *Trans., Farad. Soc.*, **58**, 702 (1962).
- (46) Cegarra, J., Ribé, J. y Gacén, J. — *J. Soc. Dyers Col.*, **85**, 147 (1969).
- (47) Gacén, J. — Trabajo no publicado.